

Japan Patent Office (JP)

Public Report of Opening of the Patent

Opening No. of patent: No. H 8-147768

Date of Opening: June 7, 1996

Int.Cl.	Distinguishing mark	Adjustment No. in office	F1
G 11 B 7/26	501	7215-5D	

Request of judgment: pending
Number of items requested: 3 FD

Application of the patent: H 6-304402

Date of application: Nov. 14, 1994

Inventor: Akihiko Uechi

Nippon Columbia Co. Ltd., Kawasaki Plant, 5-1 Minatomachi Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa

Applicant: Nippon Columbia Co. Ltd.

14-14 4-chome Akasaka Minato-ku, Tokyo

Assigned Representative: Kan Hawashi, Patent Attorney

Detailed report

(Name of the invention)

manufacturing method for an optical master disk

(Object of the invention)

this invention forms pits or grooves more approximately rectangular in shape than former optical master disk manufacturing methods and offers a high density optical disk with high C/N ratio and low error rate.

(Constitution of the invention)

In the field of optical disk mastering methods which consists of manufacturing master disks by: applying a positive type photoresist on the substrate surface; exposing the master disk using a laser beam, and a developing process which applies an alkali developing solution to the exposed master disk to form patterns, this is regarding a manufacturing method for an optical master disk which applies an alcohol solution to the exposed master disk before applying the alkali developing solution.

Sphere of patent request
(requested clause 1)

In the field of optical disk mastering methods which consists of manufacturing master disks by: applying a positive type photoresist on the substrate surface; exposing the master disk using a laser beam, and a developing process which applies an alkali developing solution to the exposed master disk to form patterns, this is regarding a manufacturing method for an optical master disk which applies an alcohol solution to the exposed master disk before applying the alkali developing solution.

(requested clause 2)

It is regarding the manufacturing method for an optical master disk in requested clause 1 where the alcohol solution is an ethanol solution.

(requested clause 3)

It is regarding the manufacturing method for an optical master disk in requested clause 2 where the concentration of the ethanol solution is in the range of 20 weight % to 30 weight %.

Detailed explanation of invention
(field of industrial use)

This invention is regarding a manufacturing method for an optical master disk which is used for manufacturing read-only optical disks such as compact disks (CD) and laser disks (LD). It is also applicable to write-once or rewritable optical disks. In particular, it is regarding a manufacturing method for an optical master disk with a fine pattern which is necessary for high density recording.

(prior art)

Generally, manufacturing of master disks for optical disks is done by the process shown in figure 2. First, a positive type photoresist 2 is applied to a glass master disk 1 which has been ground sufficiently flat. After drying, it is exposed to light selectively by a laser beam 3 in accordance with recorded information.

Next, in order to improve wetting of the positive photoresist and the alkali developing solution, the alkali developing solution 8 is diluted to approximately 1/20 using distilled water, and pre-developing is performed. Next, the alkali developing solution 6 is applied to the surface of the photoresist, and the areas which have been exposed to light are removed to form pits 7.

(problems that this invention tries to solve)

According to the former technique described above, the sectional shape of pits or grooves is generally narrow at the bottom (close to the glass master), and it is trapezoidal in shape (wider near the surface of the photoresist). When the pitch of the pits or grooves is fine to increase information density, this shape is a for a drop in C/N ratio and an increase in block error rate.

Factors which produce the pits or grooves in a trapezoidal shape are as follows:

- (1) The intensity distribution of the laser beam is Gaussian, and the skirt section of the intensity distribution widens the pits or grooves.
- (2) The ratio of photo sensitive material close to the glass master disk is less than the ratio of photo sensitive material at the surface.
- (3) Since The dissolution rate of the photoresist layer is fixed regardless of the direction of the photoresist layer, the surface of the photo resist layer which has a long time in contact with the developing solution becomes wider than the part which is close to the glass master disk.

This invention was invented especially to solve factor (3) above and to form pits or grooves that are closer to rectangular shape. The object of this invention is to offer a high density optical disk with high C/N ratio and low error rate.

(steps for solving problems)

In requested clause 1, in optical disk mastering methods which consists of manufacturing master disks by: applying a positive type photoresist on the substrate surface; exposing the master disk using a laser beam, and a developing process which applies an alkali developing solution to the exposed master disk to form patterns, this is regarding a manufacturing method for an optical master disk which applies an alcohol solution to the exposed master disk before applying the alkali developing solution.

In the invention in requested clause 2, the alcohol solution in requested clause 1 is an ethanol solution.

In the invention in requested clause 3, the concentration of the ethanol solution in requested clause 2 is in the range of 20 weight % to 30 weight %.

(Function)

Generally, positive photo resist uses naphthoquinone azide as the photo active compound (PAC) and novolac resin as the base resin.

When the PAC is mixed in novolac resin, dissolution speed is remarkably reduced (up to 1/1000) by interaction between molecules. The PAC becomes a reactive ketene when exposed to light, and this ketene becomes carboic acid when exposed to the alkali developing solution and is dissolved into the alkali developing solution. The dissolution rate of novolac resin in the exposed areas is approximately 10 times that of novolac resin in the unexposed part.

In this invention, a process which reacts positive type photoresist with an alcohol solution after exposure to light is included. By this process, the alcohol solution and ketene generated by exposing the PAC as shown in the chemical formula 1 are esterized.

Chemical formula 1 (see the chemical formula on page(3) of the original document)

The dissolution rate of the exposed part of the positive photoresist which includes PAC which has been esterized by the alcohol solution into the alkali developing solution is

less than the dissolution rate of unesterized material. Therefore, by esterizing the PAC on the surface of the positive photoresist, the developing speed on the surface can be slower than the developing speed close to the glass master disk.

Accordingly, development on the surface of the positive photoresist which is in contact with the alkali developing solution for a long time progresses slowly, while developing in the part close to the glass master disk and in lower layers of the positive photoresist is faster. Therefore, the developing rate in the direction of thickness of the positive type photoresist layer is almost constant, and the sectional shape of the pits and grooves will be closer to rectangular compared to former methods.

Also, in the manufacturing method for optical master disks in this invention, applying an alcohol solution before applying the alkali developing solution improves wetting of the positive photoresist by the alkali developing solution similar to the former pre-developing process, so no additional process steps are required.

(examples of practice)

In the following, this invention is going to be explained in more detail using figures. Figure 1 shows the manufacturing method for the optical master disk in this invention. A positive photoresist 2 which consists of a novolac resin base and naphthoquinone azide as the PAC was applied to a glass substrate 1 which has been polished sufficiently. After drying, a musical signal was used to expose the master using a laser beam 3 and pits were recorded.

Next, the exposed glass master disk 1 was placed in a spin coater. It was rotated at 100 rpm, and an ethanol solution which had been adjusted to a predetermined concentration was dropped for 30 seconds at 8 liter/h. An esterized layer 5 was formed on the surface of the exposed part of the positive photoresist.

After dropping the ethanol solution 4, an alkali developing solution 6 which had been diluted to 1/1.5 by pure water was immediately dropped for 60 seconds at 100 rpm and 10 liter/h, and the developing process was completed. After the exposed part was removed, pits 7 were formed. Wetting of the esterized layer 5 and alkali developing solution 6 were good, and there was no uneven developing.

Next, an optical master disk was manufactured by the same method while changing only the concentration of the ethanol solution 4. The pits 7 were measured and the ratio of top and bottom widths ($X = \text{bottom line}/\text{upper line}$) was recorded using an atomic force microscope as shown in figure 3. X was 0.36 in the case when not using the ethanol process. As the ethanol concentration became higher, the X value increased. In the case when the ethanol concentration was in the range of 20 to 30 weight %, X was 0.4 or more.

When the ethanol concentration was 30 weight % or more, the dissolution rate of the unexposed part of the novolac resin in ethanol of became extremely fast, and the pits 7 which were exposed remained as projections.

The process conditions for applying the ethanol solution 4 above are not limited to only this example. The spin coating process conditions such as rpm, dropping time, and flow rate can be changes as well.

Figure 4 shows the result of measuring the ethanol concentration dependency of block error rate (BLER) and C/N ratio after manufacturing a CD with four times more

density with half the pit length and pitch width of the former CD by using an optical master disk manufactured according to the method in this invention. While the C/N ratio = 45dB, BLER = 50/7350 when not using the ethanol process, as the ethanol concentration became higher, the C/N ratio and BLER improved. When the ethanol concentration was 30 weight %, C/N ratio = 50 dB, and BLER = 1/7350.

Also, when alcohol with low molecular weight such as methanol, propanol, or butanol were used instead of ethanol, although there was slight a difference in the appropriate concentration, similar results were obtained using any alcohol.

(effects of this invention)

According to the optical master disk manufacturing method of this invention, by reacting the positive type photoresist with an alcohol solution before applying the alkali developing solution, the dissolution rate of positive photoresist in the alkali developing solution can be adjusted so that it will be different in the unexposed part, surface of the exposed part, middle of the exposed part, and the bottom of the exposed part. The cross section of the pits or grooves after developing can be closer to rectangular than when using former methods. As a result, a high density optical disk with fine pit length or pitch width and a high C/N ratio and low error rate can be attained.

Also, in the optical master disk manufacturing method of this invention, applying the alcohol solution before applying the alkali developing solution improves wetting of the positive photoresist by the alkali developing solution similar to former pre-developing processes. The process in this invention can be done by the same numbers of manufacturing steps as the former optical master disk manufacturing method.

(simple explanation of figures)

figure 1: It shows the manufacturing method for an optical master disk of this invention.

figure 2: It shows the former manufacturing method for an optical master disk

figure 3: It shows the ratio of top and bottom pits width formed by manufacturing an optical master disk according to the manufacturing method in this invention.

figure 4: It shows the ethanol concentration dependency of C/N ratio and block error rate (BLER) of a CD with four times the density of a former CD manufactured by the method in this invention.

(explanation of numbers in figures)

- 1: glass master disk
- 2: positive photoresist
- 3: laser beam
- 4: ethanol solution
- 5: esterized layer
- 6: alkali developing solution
- 7: pit
- 8: alkali developing solution which has been diluted to approximately 1/20 by pure water

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-147768

(43) 公開日 平成8年(1996)6月7日

(51) Int. Cl.⁴

G 1 1 B 7/26

識別記号

5 0 1

庁内整理番号

7215-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-304402

(22) 出願日 平成6年(1994)11月14日

(71) 出願人 000004167

日本コロムビア株式会社

東京都港区赤坂4丁目14番14号

(72) 発明者 上地 明彦

神奈川県川崎市川崎区港町5番1号 日本

コロムビア株式会社川崎工場内

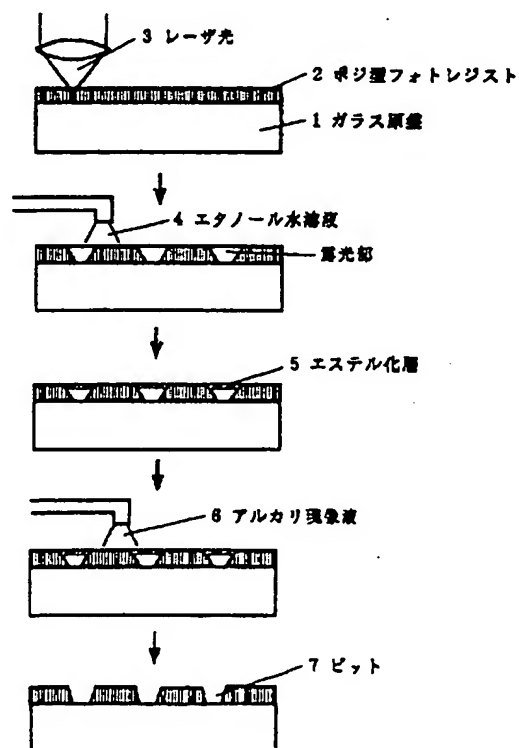
(74) 代理人 弁理士 林 寛

(54) 【発明の名称】 光ディスク原盤製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 従来の光ディスク原盤製造方法よりも矩形に近いピット又はグルーブを形成し、高CN比、低エラーレートの高密度光ディスクを提供する。

【構成】 基板表面にポジ型フォトリソグを塗布して記録用原盤を作製する工程と、該記録用原盤にレーザー光を用いて露光する露光工程と、該露光した記録用原盤にアルカリ現像液を塗布し前記露光に従い凹凸パターンを形成する現像工程とからなる光ディスク原盤製造方法において、前記アルカリ現像液を塗布する前に、前記露光した記録用原盤にアルコール水溶液を塗布することを特徴とする光ディスク原盤製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板表面にポジ型フォトリソグリスを塗布して記録用原盤を作製する工程と、該記録用原盤を露光する露光工程と、該露光工程で露光した前記記録用原盤にアルカリ現像液を塗布し現像を行う現像工程とからなる光ディスク原盤製造方法において、前記アルカリ現像液を塗布する前に前記露光した記録用原盤にアルコール水溶液を塗布することを特徴とする光ディスク原盤製造方法。

【請求項2】請求項1記載の光ディスク原盤製造方法であって、前記アルコール水溶液がニタノール水溶液であることを特徴とする光ディスク原盤製造方法。

【請求項3】請求項2記載の光ディスク原盤製造方法であって、前記ニタノール水溶液の濃度が20重量%ないし30重量%の範囲にあることを特徴とする光ディスク原盤製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、コンパクトディスク（CD）及びレーザディスク（LD）等の再生専用型光ディスク又は追記型、書換型光ディスクを製造するために必要な原盤製造に係り、特に高密度記録に対応する微細化パターンの光ディスク原盤製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に光ディスクの原盤製造は図2に示すような工程で行われる。十分に平坦に研磨されたガラス原盤1にポジ型フォトリソグリス2を塗布し、乾燥後にレーザ光3によって記録情報に応じて選択的に露光する。

【0003】次に、ポジ型フォトリソグリスとアルカリ現像液との濡性をよくするために、純水で約1/20に希釈したアルカリ現像液8を塗布してブリー現像を行い、続いて、アルカリ現像液6を塗布して露光した部分を除去し、ビット7を形成する方法が採られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】以上に示すような従来技術によると、形成されるビット又はグループの断面形状は、一般にフォトリソグリス層のガラス原盤に近い部分が狭く、表面部が広がった台形となり、光ディスクの高密度化のために、ビット又はグループ形状を微細化又は狭ピッチ化した場合に、CN比の低下、ブロックエラーレートの増加の要因となっている。

【0005】ビット又はグループ形状が台形になる原因として、以下の理由が挙げられる。

（1）レーザ光の強度分布がガウス分布をなしており、強度分布のすそのの広がり方がビット又はグループ幅を広げる。

（2）フォトリソグリス層のガラス原盤に近い部分の感光量は、表面部の感光量よりも小さくなってしまふ。

（3）フォトリソグリス層の溶解速度がフォトリソグリス層の方向によらず一定であるため、現像液に接している時間が長いフォトリソグリス層表面部がガラス原盤に近い部分よりも広がってしまう。

【0006】本発明は、ビット又はグループ形状が台形となってしまう上記原因のうち、特に（3）の原因を解決し、より矩形に近いビット又はグループを形成するために発明されたものであり、高CN比、低エラーレートの高密度光ディスクを提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、請求項1に記載の発明においては、基板表面にポジ型フォトリソグリスを塗布して記録用原盤を作製する工程と、記録用原盤を露光する露光工程と、露光工程で露光した記録用原盤にアルカリ現像液を塗布し現像を行う現像工程とからなる光ディスク原盤製造方法において、アルカリ現像液を塗布する前に露光した記録用原盤にアルコール水溶液を塗布することを特徴とするものである。

【0008】請求項2に記載の発明においては、請求項1記載の光ディスク原盤製造方法において、アルコール水溶液がニタノール水溶液であることを特徴とするものである。

【0009】請求項3に記載の発明においては、請求項2記載の光ディスク原盤製造方法において、ニタノール水溶液の濃度が20重量%ないし30重量%の範囲にあることを特徴とするものである。

【0010】

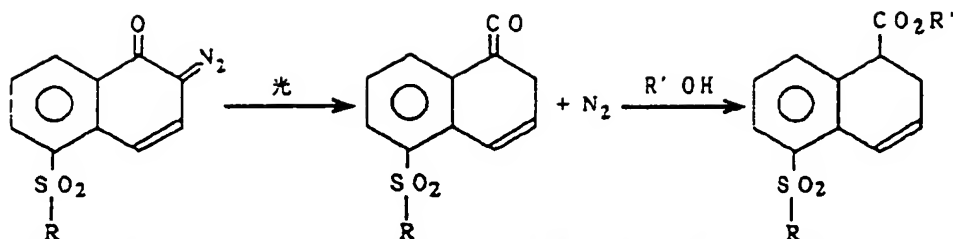
【作用】一般に、ポジ型フォトリソグリスはベース樹脂としてのノボラック樹脂及び感光剤（PAC：Photo Active Compound）としてのナフトキノニアジドで構成されている。

【0011】ノボラック樹脂にPACを混合すると分子間相互作用により溶解速度が激減（ $\sim 1/1000$ ）する。露光によりPACが反応生成物ケテンとなり、このケテンはアルカリ現像液によってカルボン酸となりアルカリ現像液に溶出する。露光部のノボラック樹脂の溶解速度は未露光部のノボラック樹脂の溶解速度の約10倍である。

【0012】本発明では、露光後にポジ型フォトリソグリスとアルコール水溶液を反応させる工程を含むようにしている。これにより露光部のPACから生成したケテンとアルコール水溶液は下記化学式1に示すような反応を起こしエステル化する。

【0013】

【化1】



【0014】アルコール水溶液によってエステル化したPACを含むポジ型フォトリソレジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解速度は、エステル化しない場合の溶解速度よりも遅くなるため、ポジ型フォトリソレジスト層の表面部のPACをエステル化することにより、表面部の現像速度を層中部及びガラス原盤に近い部分の現像速度よりも遅くすることができる。

【0015】従って、アルカリ現像液が接する時間が長いポジ型フォトリソレジストの表面部の現像がゆっくり進行し、アルカリ現像液が接する時間が短いポジ型フォトリソレジストの層中部及びガラス原盤に近い部分の現像が速く進むため、アルカリ現像液滴下から現像停止までのポジ型フォトリソレジスト層の厚さ方向の現像の進行速度がほぼ同じになり、ビット及びグループの断面形状が、従来の方法よりも矩形に近い形状になる。

【0016】また、本発明の光ディスク原盤製造方法は、アルカリ現像液を塗布する工程の前にアルコール水溶液を塗布する工程が、従来のプリ現像工程と同様のポジ型フォトリソレジストとアルカリ現像液との濡性を向上させる効果があり、従来の光ディスク原盤製造方法と同じ工程数で行えるという効果がある。

【0017】

【実施例】本発明を図面に基づいて詳細に説明する。図1は本発明の光ディスク原盤製造方法を示す概念図である。十分に研磨されたガラス基板1上に、ベース樹脂としてのノボラック樹脂及びPACとしてのナフトキノニアジトとから成るポジ型フォトリソレジスト2を塗布、乾燥し、レーザ光3により音楽信号を露光して、ビットを記録した。

【0018】次に、露光したガラス原盤1をスピニングコートに取り付け、100rpmで回転させ、所定の濃度に調整したエタノール水溶液4を、8リットル/hの流量で、30秒間で滴下し、ポジ型フォトリソレジストの露光部の表面部にエステル化層5を形成する。

【0019】エタノール水溶液4を滴下した後、直ちに、純水で1/1.5に希釈したアルカリ現像液6を、回転数100rpm、流量10リットル/h、60秒間で滴下し、現像処理を行い、露光した部分を除去し、ビット7を形成した。このとき、エステル化層5とアルカリ現像液6との濡性はよく、現像ムラはなかった。

【0020】エタノール水溶液4の濃度のみを変えて、上記方法と同様にして光ディスク原盤を作製し、それぞれのビット7の上辺と底辺の比率($X = \text{底辺} / \text{上辺}$)を

原子間力顕微鏡によって測定した結果を図3に示す。エタノール処理を行わない場合の $X = 0.36$ であるのに対し、エタノール濃度が高くなるに従い X の値は増加し、エタノール濃度が20～30重量%の範囲内にある場合、 X は0.4以上の値となった。

【0021】また、エタノール濃度を30重量%以上にした場合は、未露光部のノボラック樹脂のエタノールに対する溶解速度が非常に早くなり、露光部であるビット7部分が凸型として残った。

【0022】以上に記載したエタノール水溶液4の塗布条件は、これに限るものではなく、スピニング回数、滴下時間及び流量を他の条件で行ってもよい。

【0023】図4は、本発明による光ディスク原盤製造方法を用いて、従来のCDよりもビット長及びピッチ幅を1/2に微細化して4倍に高密度化した4倍密CDを作製し、CN比及びブロックエラーレート(BLER)のエタノール濃度依存性を測定した結果である。エタノール処理を行わない場合CN比=45dB、BLER=50/7350であるのに対し、エタノール濃度を高くなるに従いCN比及びBLERは向上し、エタノール濃度が30重量%の場合、CN比=50dB、BLER=1/7350であった。

【0024】また、エタノールの代えて、メタノール、プロパノール、ブタノール等の低分子量のアルコールを用いたところ適正濃度に若干の違いはあったが、いずれのアルコールを用いても同様の結果が得られた。

【0025】

【発明の効果】本発明の光ディスク原盤製造方法によれば、アルカリ現像液を塗布する工程の前に、ポジ型フォトリソレジストとアルコール水溶液を反応させる工程を行うことにより、ポジ型フォトリソレジストのアルカリ現像液に対する溶解速度を、未露光部、露光部の表面部、露光部の中部及び底面部の順に速くするように調整することができ、現像後のビット又はグループ部の断面を、従来よりも、より矩形に近い形状で形成することができる。その結果、ビット長及びピッチ幅を微細化した高密度光ディスクにおいて、高CN比、低エラーレートを達成することができる。

【0026】また、本発明の光ディスク原盤製造方法は、アルカリ現像液を塗布する工程の前にアルコール水溶液を塗布する工程が、従来のプリ現像工程と同様にポジ型フォトリソレジストとアルカリ現像液との濡性を向上させる効果があり、従来の光ディスク原盤製造方法と同じ

工程数で行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光ディスク原盤製造方法を示す概念図。

【図2】従来の光ディスク原盤製造方法を示す概念図。

【図3】本発明の光ディスク原盤製造方法により光ディスク原盤を作製し、形成したピットの上辺と底辺の比率（ $X = \text{底辺} / \text{上辺}$ ）を示す特性図。

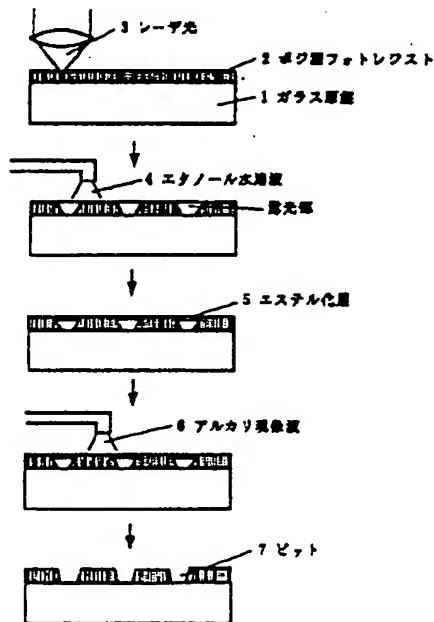
【図4】本発明による光ディスク原盤製造方法により作製した4倍密CDの、CN比及びブロックエラーレート

（BLER）のエタノール濃度依存性を示す特性図。

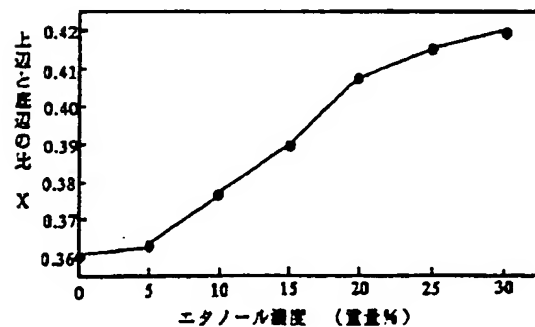
【符号の説明】

- 1 ガラス原盤
- 2 ポジ型フォトリソ
- 3 レーザ光
- 4 エタノール水溶液
- 5 エステル化層
- 6 アルカリ現像液
- 7 ピット
- 8 純水で約1/20に希釈したアルカリ現像液

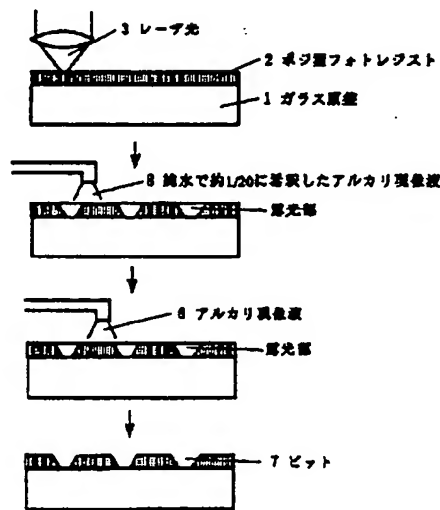
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

